

Досліджені теплофізичні та діелектричні властивості рафінованої соняшникової олії з різною термічною передісторією. Розглянута природа релаксаційних та фазових переходів, що спостерігалися на температурних залежностях питомої теплоємності і комплексної діелектричної проникності. На основі цього вивчено зміни структури та хімічного складу соняшникової олії у результаті її нагрівання в умовах звичайного використання

Ключові слова: триацилгліцерин, питома теплоємність, комплексна діелектрична проникність, релаксаційний перехід, фазовий перехід

Исследованы теплофизические и диэлектрические свойства рафинированного подсолнечного масла с различной термической предысторией. Рассмотрена природа релаксационных и фазовых переходов, наблюдавшихся на температурных зависимостях удельной теплоемкости и комплексной диэлектрической проницаемости. На основе этого изучены изменения структуры и химического состава подсолнечного масла в результате ее нагрева в условиях обычного использования

Ключевые слова: триацилглицерин, удельная теплоемкость, комплексная диэлектрическая проницаемость, релаксационный переход, фазовый переход

УДК 539.213:664.315.6.014

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.28307

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА МОЛЕКУЛЯРНУ РУХЛИВІСТЬ В ТРИАЦИЛ-ГЛІЦЕРИНАХ

М. В. Лазаренко

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

С. В. Баглюк

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

E-mail: bagliuk_sv@ukr.net

*Кафедра фізики

Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська 68, м. Київ, Україна, 01601

1. Вступ

Структура та фізичні властивості природних органічних сполук речовин вивчені дуже мало. Актуальність дослідження в цьому напрямку обумовлена широким впровадженням новітніх технологій у технологічних процесах харчової промисловості, які потребують застосування сучасних методик аналізу продуктів на всіх стадіях їх обробки та зберігання. Ефективне застосування існуючих фізичних методів аналізу неможливе без глибокого вивчення та розуміння зв'язку складу, структури та особливостей молекулярної рухливості в природних речовинах з їх фізичними властивостями. У повному обсязі це стосується і природних рослинних олій, що широко використовуються як у багатьох промислових харчових технологіях, так і в побуті. Ці речовини містять у своєму складі дуже багато компонентів, але найбільш вагомий внесок у комплекс їх фізико-хімічних властивостей вносять триацилгліцерини (ТАГ) різних жирних кислот (ЖК), таких як:

- линолева – 55–72 %;
- олеїнова – 25–35 %;
- арахісова – 0.7–0.9 %;
- пальмітинова – 3.5–6.4 %;
- стеаринова – 1.6–4.6 % [1].

Вивчення зміни структури та хімічного складу соняшникової олії в результаті нагріву в умовах її звичайного використання має важливе прикладне значення для вибору режимів приготування корисних для здоров'я людини продуктів.

З іншого боку, дослідження температурних залежностей теплофізичних характеристик дозволяє вивчити релаксаційні і фазові процеси у рослинному жирі, що в свою чергу наблизить до вивчення молекулярної структури. У літературі автори розглядали фазові процеси в жирах і практично не розглянутими залишилися питання, пов'язані з процесами, які протікають в аморфній фазі жиру у твердому стані.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Жир – є складною сумішшю ацилгліцеринів, тобто складних ефірів гліцерину та високомолекулярних жирних кислот, що вміщують в якості супутніх речовин інші ліпіди і речовини неліпідного характеру. З усіх відомих ліпідів жири являють собою найбільшу групу [1, 2].

Ацилгліцерини, як і більша частина ліпідів, знаходяться в тканинних клітинах організмів і в деяких їх рідинах. У зрілих клітинах тваринних тканин ацилгліцерини дисперговані, тому при видобуванні з тканин пресуванням, витоплюванням і екстракцією розчинниками вони виводять з собою більшу чи меншу кількість різноманітних речовин.

У жирах натурального походження міститься багато різноманітних жирних кислот [2]. Вони відрізняються складом і структурою молекул. Для жирних кислот характерне наступне:

– вони більшою частиною мають парне число атомів вуглецю;

- жирні кислоти жирів, за невеликим виключенням, є монокарбоновими кислотами;
- значна частина жирних кислот жирів мають нормальний (нерозгалужений) ланцюг атомів вуглецю;
- жирні кислоти можуть бути насичені і ненасичені [3].

Зустрічаються два типи ненасичених жирних кислот – алкенові і алкінові.

Алкінові кислоти розповсюджені в природі дуже широко. У рідких оліях вони знаходяться в значно більших кількостях, ніж насичені кислоти, і складають близько 80–90 % від загальної кількості жирних кислот.

У рослинних оліях знаходяться ненасичені кислоти, молекули яких мають, головним чином, цис-конфігурацію, в деяких виключеннях частина подвійних зв'язків мають транс-конфігурацію. Крім цього, як індивідуальним, так і змішаним триацилгліцеринам притаманний поліморфізм.

У даний час відомо три основні поліморфні модифікації, позначені як α , β' і β ; α -модифікація нестійка, низькоплавка, отримується при швидкій кристалізації, може переходити в β чи β' -форми; кристалізується в гексагональній системі. β' -модифікація нестійка, має вищу температуру плавлення ніж α -модифікація, утворюється при середній швидкості кристалізації, також може бути отримана з α -форми; кристалізується в орторомбічній системі. β -модифікація стабільна, має найбільшу температуру плавлення, отримується при повільній кристалізації жиру, при кристалізації із розчинників і із нестабільних α - і β' -форми; кристалізується в триклінній системі [1, 2].

Утворення тієї чи іншої модифікації залежить від умов кристалізації. Перехід однієї модифікації в іншу – монотропний. Перехід $\alpha \rightarrow \beta'$ проходить досить швидко, $\beta' \rightarrow \beta$ значно складніше і потребує довгої витримки при температурі на 15–20 °C нижче її температури плавлення.

Швидкий перехід $\alpha \rightarrow \beta'$ пояснюється тим, що при цьому проходить доволі просте перегрупування в структурі кристалів, а точніше нахил вертикального ланцюга. Труднощі перетворення $\beta' \rightarrow \beta$ пояснюються більшою упорядкованістю структури порівняно з α -структурою. Стабільність α -модифікації зростає зі зростанням молекулярної маси тригліцеринів [1, 4].

Температура плавлення однокислотних насичених триацилгліцеринів у стабільній β -модифікації дещо вища температури плавлення жирних кислот. У гомологічному ряді насичених однокислотних триацилгліцеринів можна відслідкувати чергування температур плавлення тільки в β -поліморфній модифікації і відсутність в α -модифікації. Явище чергування температури плавлення виявляється значно слабшим, ніж у триацилгліцеринів у β -формі.

Тривале нагрівання жирів приводить до утворення речовин, що сильно подразнюють слизові оболонки носа та очей людини. До складу цих летучих речовин входить акролеїн, що і обумовлює їхню слезогінну дію. Термічний розпад ацилгліцеринів жирних кислот у зазначених вище умовах у значній мірі протікає з утворенням у якості первинних продуктів як акролеїну, так і вільних жирних кислот і кетонів. Кетони через велику реакційну здатність швидко

полімеризуються чи, реагуючи з водою, перетворюються в кислоти.

Якщо жири нагрівати при атмосферному тиску, поступово підвищуючи температуру, то при 310–320 °C відбувається настільки сильний термічний розпад їхніх ацилгліцеринів, що утворюється дистилат і продукти, які не конденсуються при охолодженні. До складу дистилату входять вільні жирні кислоти і неоміляємі речовини. При подальшому підвищенні температури розпад ацилгліцеринів продовжується прискореним темпом доти, поки в нагрівальному апараті виявиться невеликий дегтеподібний залишок.

Природні жири плавляться і кристалізуються в деякому інтервалі температур, так як вони не мають чітко вираженої точки плавлення чи застигання. Тому температура плавлення жиру визначається лише умовно, як одна зі стадій переходу жиру із твердого стану в рідкий. У літературі автори розглядали фазові процеси в жирах і практично не розглянутими залишилися питання, пов'язані з процесами, які протікають в аморфній фазі жиру у твердому стані [3, 5].

3. Мета та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету вивчити фізико-хімічні властивості рафінованої соняшникової олії для вибору раціональних режимів приготування корисних для здоров'я людини продуктів харчування.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити релаксаційні і фазові процеси та особливості молекулярної рухливості в аморфній та кристалічній фазах триацилгліцеринів у широкому інтервалі температур;
- вивчити вплив термічної обробки на структуру та особливості молекулярної рухливості у системі триацилгліцеринів.

4. Матеріали і методи досліджень теплофізичних і діелектричних властивостей рафінованої олії

Досліджені теплофізичні та діелектричні властивості ряду зразків рафінованої соняшникової олії з різною термічною передісторією. Зразки витримувалися у повітряному термостаті при ізобаричних умовах. Температура термічної обробки складала 433 К.

Досліджувались зразки: без термічної обробки, з термічною обробкою протягом 60, 80, 100, 120, 140 та 180 хв. Температурні залежності питомої теплоємності олії Cp у діапазоні температур 173–423 К були одержані теплофізичним методом на динамічному калориметрі зі швидкістю нагрівання 3 К/хв.

Комплексна діелектрична проникність зразків олії у діапазоні температур 173–323 К на частотах $f=1, 5, 10, 50$ кГц досліджувалась за допомогою автоматизованої установки на базі мосту змінного струму Р5083, спряженого з ПЕОМ.

Була розроблена методика макрокапсулювання (герметизації) рідких зразків, яка дозволила проводити дослідження їх діелектричних властивостей у вказаному діапазоні температур з урахуванням зміни розмірів зразка при релаксаційних та фазових

переходах, а також у результаті теплового розширення [6].

5. Результати досліджень

Отримані залежності питомої теплоємності від температури в інтервалі 173–423 К для трьох зразків "0", "3", "6" (рис. 1) та залежності компонентів комплексної діелектричної проникливості зразків олії у діапазоні температур 193–333 К на частотах $f=1, 5, 10, 50$ кГц (рис. 2), а також залежності інкременту діелектричної проникливості $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ від температури для зразків "0", "3", "4", "6" (рис. 3).

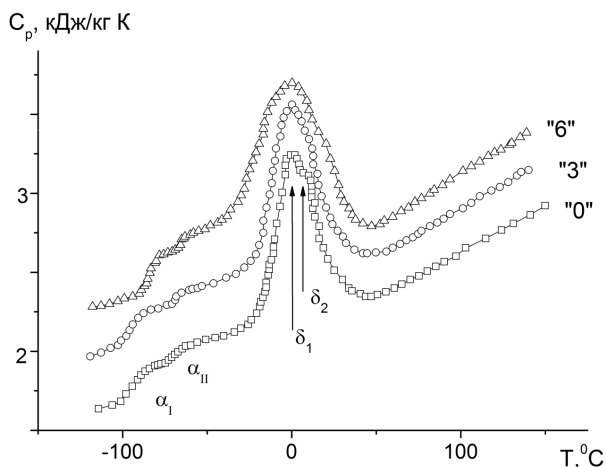


Рис. 1. Температурні залежності питомих теплоємностей C_p зразків з різним часом термообробки: 0 – 0 хв.; 3 – 100 хв.; 6 – 180 хв. Криві 3 та 6 зміщені відповідно на 0,4 і 0,8 кДж/кг*К відносно кривої 0

На залежності $C_p(T)$ для зразка "0" (без термічної обробки) спостерігаються два стрибки теплоємності та два піки плавлення, які нами спостерігалися раніше [7]. Для термооброблених зразків були обраховані релаксацийні характеристики процесу склування, згідно з [8]. Порівнюючи між собою залежності $C_p(T)$ для зразків з різною термічною передісторією (рис. 1), спостерігаємо для "0" зразка два піки плавлення, у зразках "3" та "6" з більшим ступенем термоокислення другий пік відсутній, а перший пік розширюється і спадає по інтенсивності.

На залежностях ϵ' , ϵ'' від температури для "0" зразка (рис. 2) спостерігаються два переходи, максимуми яких знаходяться при $T=240$ К та $T=278$ К відповідно. Низькотемпературний перехід зміщується за температурою зі зміною частоти та залишається сталим по інтенсивності. На основі цього можливо говорити, що ми маємо справу з фазовим переходом у твердій фазі. Даний перехід можливий у системі базових радикалів ТАГ.

Перехід, який спостерігається при температурі $T=278$ К, при збільшенні частоти також не зміщується по температурі, але інтенсивність його спадає при збільшенні частоти. На нашу думку, він пов'язаний зі збільшенням трансляційної рухливості іонів при плавленні кристалітів.

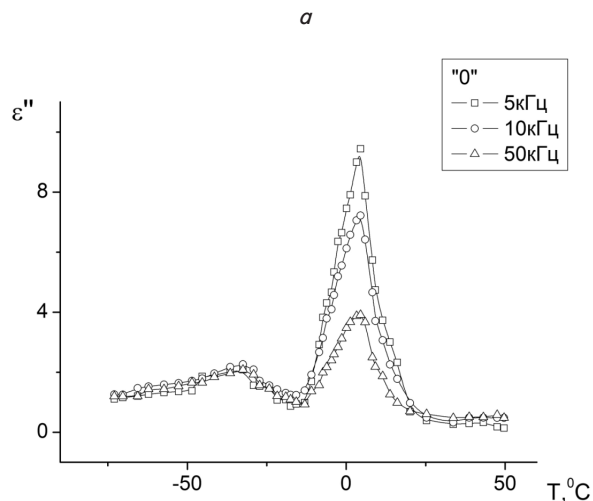
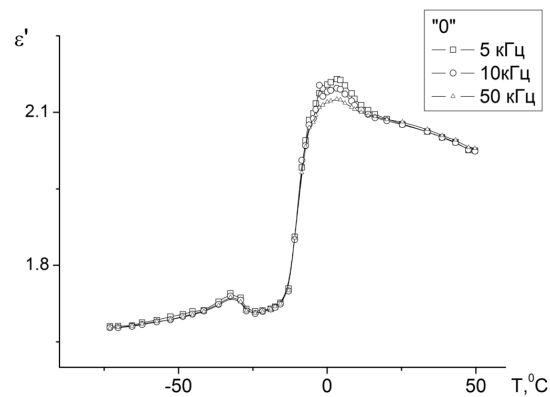


Рис. 2. Залежності складових комплексної діелектричної проникливості від температури для термообробленого зразка: а – дійсна складова; б – уявна складова

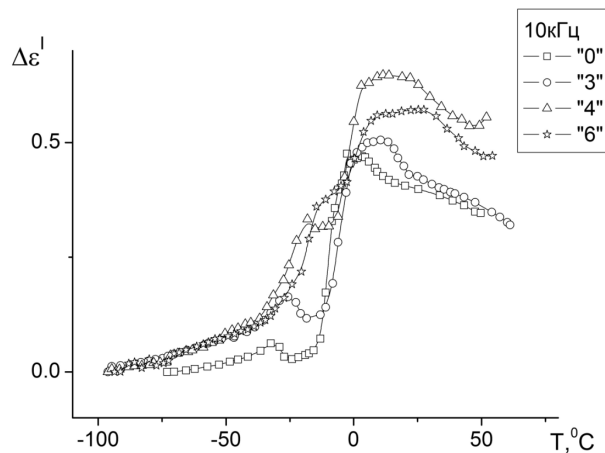


Рис. 3. Залежності інкременту діелектричної проникливості від температури для зразків "0", "3", "4", "6"

Розглядаючи залежність $\epsilon''(T)$, видно, що високо-температурний пік залежить від частоти. Його інтенсивність падає з наростанням частоти. Такий ефект пов'язаний з трансляційним рухом іонів. Механізм

цього процесу бачиться таким. При кристалізації іони витісняються сферолітами на периферію. Потім коли проходить процес плавлення, іони повертаються в області, де були сфероліти і при зміні поля рухаються. Широкий пік тому, що молекули триацилгліцеридів мають різну довжину і тому утворюються різні по розміру області утворення кристалітів.

З залежностей $\Delta\epsilon'(T)$ при 10 кГц видно, що низькотемпературний перехід пов'язаний з фазовим переходом (при температурі -33°C). Видно, що стрибок на $\Delta\epsilon'(T)$ збільшується у зразків з різною передісторією теплової обробки. Чим більше стрибок, тим більша концентрація диполів, таких як OH- , O= . Видно, що фон при температурі 243 К збільшується при зростанні ступеня термообробки. За результатами визначення перекисного числа [9] впливає, що при цьому зростає концентрація перекисів, до яких входять діелектрично-активні кетонні групи. Тому збільшення фону на залежності $\Delta\epsilon'(T)$ може бути наслідком зростання концентрації цих груп.

6. Обговорення результатів досліджень

На рис. 1 на фоні росту теплоємності спостерігаються яскраво виражені стрибки теплоємності, а також ендотермічні піки. Ендотермічні піки, які чітко розділяються у вигляді b_1 та b_2 , пов'язані з плавленням кристалічного стану рослинного жиру. Характерні для склування аморфної фази стрибки теплоємності, позначені нами як α_1 і α_n -процеси. Аналізуючи термографічні криві можна стверджувати, що соняшникова олія здатна переходити при охолодженні в частково кристалічний стан. Причому, як кристалічний так і аморфний стани представляють собою двофазну систему, тобто спостерігається два типи структур в кристалічній та аморфній складовій.

З метою детального вивчення процесів, які протікають в олії при окисленні, змінювали час термообробки досліджуваних зразків. Із збільшенням часу термообробки b_2 – максимум, який відповідає за плавлення високоплавних ацилгліцеринів [4, 5], переходить у процес b_1 , який відповідає за плавлення низькоплавних ацилгліцеринів, та площа загального піку зростає, при цьому температура максимуму загального піку співпадає з температурою піку b_1 . Температури b_1 -процесів, в залежності від швидкості охолодження, залишаються сталими, так як для плавлення характерний ізомермічний процес.

Виходячи з аналізу представлених залежностей (рис. 1), процес кристалізації, на нашу думку, відбувається так. Утворений з найбільш високоплавких гліцеринів каркас кристалітів послідовно обростає змішаними кристалами цієї групи та інших груп гліцеринів. Змішані кристали менш структурно вдосконалені, тому є енергетично менш стійкі. Цим пояснюється температурна протяжність піків плавлення обох кристалічних утворень.

Співставляючи літературні дані [1, 6] з нашими, b_1 та b_2 -процеси можна віднести до плавлення α та β' поліморфних модифікацій. α -кристалічний стан нестабільний, низькоплавний і отримується при швидкій кристалізації, може переходити в β' форму і кристалізується в гексагональній системі. β' -кри-

сталічний стан має більш високу температуру плавлення, утворюється при помірній швидкості охолодження і кристалізується в орторомбічній системі. Можливе утворення стабільної кристалічної β -модифікації, яка утворюється при дуже повільній швидкості охолодження, або при кристалізації із розчину. Тому на наших кривих така модифікація не спостерігається.

Враховуючи викладені дані, скоріше всього, ми маємо справу з поліморфним переходом однієї кристалічної модифікації в іншу з послідовними плавленням та кристалізацією. Тому ріст b_2 -процесу зі збільшенням швидкості охолодження пояснюється переходом α -модифікації в β' -модифікацію.

У зразках, які підлягали термообробці, не спостерігається розчеплення на два піки. Звідси можна зробити висновок, що високоплавкі триацилгліцерини, при термообробці руйнуються з утворенням низькомолекулярних сполук, таких як вільні жирні кислоти, перекиси, акролеїн та інші.

Порівнюючи між собою залежності $\text{Cr}(T)$ для зразків з різною термічною передісторією (рис. 1), спостерігаємо для "0" зразка два піки плавлення, у зразках "3" та "6" з більшим ступенем термоокислення другий пік відсутній, а перший пік розширюється і спадає по інтенсивності.

За літературними даними [1] відомо, що температура плавлення кристалів ТАГ, до складу яких входять радикали насичених ЖК, вище за температуру плавлення кристалів ТАГ, утворених ненасиченими ЖК. Крім того, з останніх робіт [6] можливо представити процес термоокислювальної деструкції олії таким чином: спочатку від ТАГ відриваються переважно радикали насичених ЖК, а радикали ненасичених ЖК відриваються повільніше. Цей факт можливо використати для пояснення відмінностей піків плавлення (процес δ_1 та δ_2 на рис. 1) у зразках з різним ступенем окислення. Процес δ_1 можна пов'язати з плавленням кристалітів ТАГ з ненасиченими ЖК, процес δ_2 можна пов'язати з плавленням кристалітів ТАГ з насиченими ЖК.

Порівнюючи результати теплофізичних та діелектричних досліджень можна сказати, що процес α_1 (рис. 1) відповідає за розморожування рухливості неполярних кінцевих груп $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Це підтверджується зростанням інтенсивності α_1 при збільшенні ступеня термообробки. При цьому проходить деструкція, утворюються вільні ЖК і тому зростає кількість кінцевих груп. Також це підтверджується відсутністю переходів у інтервалі 173–193 К на залежностях ϵ' , ϵ'' від температури (рис. 2) [10, 11].

7. Висновки

Таким чином, процес α_1 є наслідком розмороження теплового руху двох типів кінетичних одиниць, пов'язаних з кінцевими групами радикалів жирних кислот ТАГ, а процес α_n може бути пов'язаний з розмороженням теплового руху конформаційних дефектів у тих самих радикалах. Низькотемпературний максимум на залежностях ϵ' та ϵ'' від температури пов'язаний з фазовим переходом у базових кристалах ТАГ, а високотемпературний – з розмороженням трансляційного руху іонів при плавленні цих кристалітів

Зростання інкременту діелектричної проникності близько 243 К для зразків з різним ступенем термообробки, на нашу думку, пов'язане зі збільшенням концентрації кетонних груп у системі триацилгліцеринів.

Література

1. Тютюнников, Б. Н. Химия жиров [Текст] / Б. Н. Тютюнников, Ф. Ф. Гладкий, З. И. Бухштаб и др. – М.: Колос, 1992. – 447 с.
2. Верещагин, А. Г. Биохимия триглицеридов [Текст] / А. Г. Верещагин. – М.: Наука, 1972. – 432 с.
3. Стеценко, А. В. Оптимальные физико-химические характеристики жировых основ маргариновой продукции [Текст] / А. В. Стеценко, Р. Л. Перкель и др. // Масло-жировая промышленность. – 1983. – № 6. – С. 17–19.
4. Alekseev, A. N. Thermalphysical and spectral methods for monitoring of vegetable oils quality [Text] / A. N. Alekseev, M. M. Lazarenko, L. S Kostenko // Abstracts of international conference “Spectroscopy in special applications”. – Kyiv, 2003.
5. Рогов, Б. А. Характеристики фазовых переходов растительных масел и жиров [Текст] / Б. А. Рогов, А. В. Стеценко, Р. М. Кузнецова // Масло-жировая промышленность. – 1984. – № 1. – С. 28–29.
6. Алексеев, О. М. Метод дослідження діелектричних властивостей рідких систем у широкому інтервалі температур [Текст] / О. М. Алексеев, М. М. Лазаренко // Вісник Київського університету. – 2003. – № 4. – С. 344–349.
7. Лазаренко, М. М. Релаксацийні та фазові переходи рослинного жиру [Текст] / М. М. Лазаренко, О. В. Дядечко, А. М. Король // Наукові записки НПУ ім. Драгоманова. – 2001. – № 2. – С. 121–125.
8. Янчевский, Л. К. Расчет релаксационных параметров по теплофизическим измерениям [Текст] / Л. К. Янчевский, М. В. Лазаренко, Н. И. Шут // Высокомолек. соед. – 1991. – Б. 33, № 5. – С. 323–326.
9. Алексеев, О. М. Дослідження впливу термоокислювальної деструкції на молекулярну рухливість в системі триацилгліцеринів соняшникової олії [Текст] / О. М. Алексеев, М. М. Лазаренко // Наукові записки НПУ ім. Драгоманова. – 2002. – № 3. – С. 36–37.
10. Лазаренко, М. М. Теплофізичні дослідження молекулярної рухливості частковокристалічного олігомера [Текст] / М. М. Лазаренко, С. В. Баглюк, А. М. Король, Т. Т. Носенко // Науковий вісник Миколаївського державного університету. – 2003. – Вип. 6. – С. 52–53.
11. Alekseev, A. N. The relaxation processes and the phase transitions in the some vegetable oils [Text] / A. N. Alekseev, M. M. Lazarenko // Abstracts 2nd International Conference “Physics of liquid matter: modern problems”. – Kyiv, 2003.